

TI Colored photocurable compositions containing maleimides

IN Sakurai, Hiroko; Akaike, Koichiro; Ueda, Kiyoshi

PA Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.

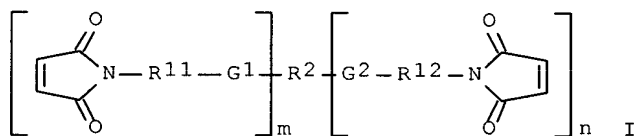
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

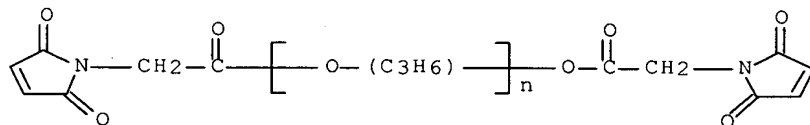
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002121221	A2	20020423	JP 2000-292001	20000926
PRAI	JP 2000-241072	A	20000809		
GI					



AB The compns., useful for printing inks and coatings, contain (A) maleimides I [m, n = 1-5; m + n .ltoreq. 6; R11, R12 = alkylene, cycloalkylene, arylalkylene, cycloalkylalkylene; G1, G2 = ester linkage, ether linkage; R2 = (poly)ether chain, (poly)ester chain, or (poly)urethane chain having Mn 100-100,000], (B) allyl group-contg. polymerizable compds. and/or polymerizable compds. selected from vinyl ethers, vinyl esters, N-vinylamides, vinylalkyleneureas, N-vinylcarbazoles, and vinyl ketones, C) phosphine oxide- and/or thioxanthone-type photopolymn. initiators, and D) pigments. Thus, a compn. contg. maleimidoacetic acid ester of Sannix PP 400 (polypropylene glycol) 55, Daiso Dap S (diallyl phthalate prepolymer) 20, Irgacure 819 [bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide] 1, and C black 25 parts was applied on a polyester paper and UV-cured at conveyor speed 50 m/min to give a film.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]-.omega.-[[ (2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)acetyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-121221  
(P2002-121221A)

(43)公開日 平成14年4月23日(2002.4.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース*(参考)
C 0 8 F 22/40		C 0 8 F 22/40	4 C 0 6 9
C 0 7 D 207/448		C 0 7 D 207/448	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	A 4 J 0 2 7
			B 4 J 0 3 9
2/46		2/46	4 J 1 0 0
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-292001(P2000-292001)	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成12年9月26日(2000.9.26)	(72)発明者	桜井 宏子 千葉県千葉市稲毛区小仲台6-3-17
(31)優先権主張番号	特願2000-241072(P2000-241072)	(72)発明者	赤池 孝一郎 埼玉県戸田市中町2-21-27 メルロE 403
(32)優先日	平成12年8月9日(2000.8.9)	(72)発明者	上田 喜代司 千葉県佐倉市大崎台3-4-5-4-204
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	100088764 弁理士 高橋 勝利
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光硬化性着色組成物

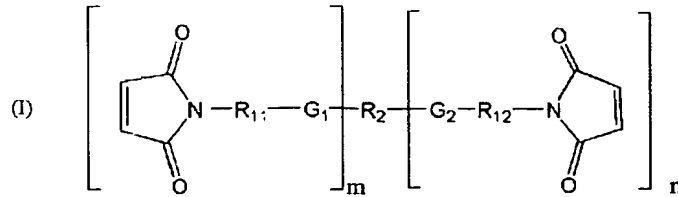
(57)【要約】

【課題】悪臭、色焼けなどの問題点を最小限に抑え、実用的な光強度、光照射量で硬化する光硬化性着色組成物を提供すること。

【構成】特定のマレイミド化合物と、アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物なる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物と、フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系の光重合開始剤と、顔料とを含有する光硬化性着色組成物において、光重合開始剤の添加量が非常に少量であること。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式(I)で示されるマレイミ



(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下である。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>は、各々独立して、エステル結合又はウレタン結合を表わす。R<sub>2</sub>は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表す。)と、

(B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物と、

(C)フォスフィンオキサイド系及び/又はチオキサントン系光重合開始剤と、(D)顔料、とを含有する光硬化性着色組成物。

【請求項2】 (A)マレイミド化合物と、(B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物との不飽和結合のモル比が、30/70～99/1である請求項1に記載の光硬化性着色組成物。

【請求項3】 (C)フォスフィンオキサイド系及び/又はチオキサントン系光重合開始剤の含有量が0.01～2重量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の光硬化性着色組成物。

【請求項4】 (A)一般式(I)で示されるマレイミド化合物が40～99.5重量%、(B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が0.5～50重量%、(C)フォスフィンオキサイド系及び/又はチオキサ

ド化合物

【化1】

トン系光重合開始剤が0.01～2重量%、(D)顔料が1～50重量%、であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物。

【請求項5】 一般式(I)において、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下であり、R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合であり、G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>が各々独立して-COO-又は-O-CO-で表されるエステル結合であり、R<sub>2</sub>が、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合または、エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物。

【請求項6】 (B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が、ジアリルフタレート(プレ)ポリマーであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物。

【請求項7】 (B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が、ビニルエーテル化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は放射線の照射により硬化するマレイミド化合物を用いたUV硬化性着色組成物に関するものである。この組成物は印刷用インキ、塗料等に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】紫外線や可視光等により重合する光硬化

性樹脂組成物は、硬化が速く、これを利用したインキ、塗料は、ほとんど希釈溶剤を使用しないので揮発物が少ない、エネルギーコストが低い等の利点を有し、近年急速に伸びている。しかし、これらは通常光重合開始剤等の併用が必須であり、特に組成物中に顔料等の着色剤を含有する場合、光重合開始剤は5～10%の添加が必要であった。一般的に光重合開始剤を多量に添加した硬化物中には、未反応の光重合開始剤あるいは光重合開始剤の分解物が残存する事が多く、この硬化物に更に光や熱が作用した際、硬化物が黄変したり悪臭を発生するという問題点があった。また、これら光重合開始剤を多量に含む硬化物は、水中等に放置すると、未反応の光重合開始剤等がブリードするため、食品包装用材料として使用するのはやや不向きであった。

【0003】これらの光重合開始剤を含む光硬化性樹脂組成物の欠点を改良するために、特開平6-298817号公報で、光重合開始剤を含まない光硬化性組成物として、電子供与基及び電子受容基を有する少なくとも1個の不飽和化合物からの電荷移動錯体を用いる方法が提案された。光重合開始剤を使用しないことで、悪臭、色焼け等の問題点は解決したが、着色剤を用いた光硬化性については、硬化スピードが遅く、硬化塗膜の強度が低いという問題点が残っている。つまり、電荷移動錯体が基底状態で形成される場合は、着色剤の吸収波長より長波長の吸収を持つことが可能であるので、着色系においても光重合開始剤なしに重合し得るが、基底状態で電荷移動錯体が形成されない場合や、基底状態で形成された

電荷移動錯体の吸収が着色剤の吸収に重なる場合は、紫外線の照射によって重合は開始し得ない。よって、光硬化性の着色組成物においては、残存光重合開始剤の影響がなく、且つ光硬化性の良好なもので実用レベルに達したものは存在しない。

【0004】

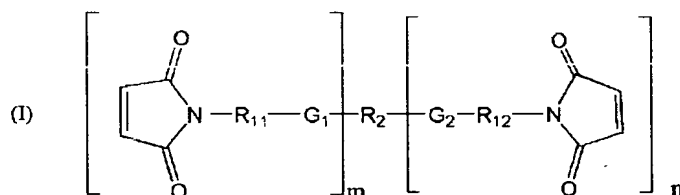
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、残存光重合開始剤による悪臭、色焼け、ブリード（抽出物量）等の問題点を最小限に抑え、且つ実用的な光強度、光照射量で硬化する光硬化性着色組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のマレイミド化合物と、アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物と、フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系の光重合開始剤と、顔料とを含有する光硬化性着色組成物において、非常に少量の光重合開始剤の添加量で上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、

【0006】(1) (A)一般式(I)で示されるマレイミド化合物

【化2】



(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下である。R<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>は、各々独立して、エステル結合又はウレタン結合を表わす。R<sub>2</sub>は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基及びアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～1000、000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表す。)と、(B)アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニル

カルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物と、

(C)フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系光重合開始剤と、(D)顔料、とを含有する光硬化性着色組成物と、

【0007】(2) (A)マレイミド化合物と、

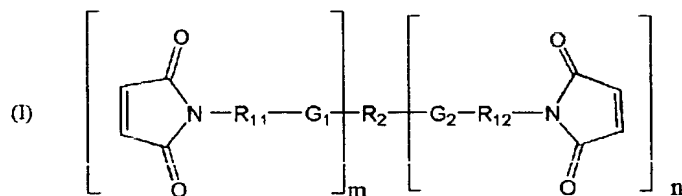
(B)アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物との不飽和結合のモル比が、30/70～99/1である上記

(1)に記載の光硬化性着色組成物と、

【0008】(3) (C)フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系光重合開始剤の含有量が0.01～2重量%であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の光硬化性着色組成物と、

【0009】(4) (A) 一般式 (I) で示されるマレイミド化合物が40～99.5重量%、(B) アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が0.5～50重量%、(C) フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系光重合開始剤が0.01～2重量%、(D) 顔料が1～50重量%、であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物と、

【0010】(5) 一般式 (I) において、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下であり、R11及びR12は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合であり、G1及びG2が各々独立して-COO-又は-O-CO-で表されるエステル結合であり、R2が、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合または、エステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～10



【0014】(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下である。R11及びR12は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーールアルキレン基及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G1及びG2は、各々独立して、エステル結合又はウレタン結合を表わす。R2は、直鎖アルキレン基、分岐アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーール基及びアリーールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及び、ウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖又は(ポリ)ウレタン連結鎖を表す。)で表わされる。

【0015】上記一般式 (I) において、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下の整数である。

【0016】R11及びR12は、各々独立して、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーールアルキレン基

0,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エステル連結鎖であることを特徴とする上記(1)～

(4)のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物と、  
【0011】(6) (B) アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が、ジアリルフタレート(の(ポリ)マーであることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物と、

【0012】(7) (B) アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が、ビニルエーテル化合物であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれか1つに記載の光硬化性着色組成物とを含むものである。

【0013】

【発明の実施の形態】次に、本発明で使用する各成分の説明をする。本発明で使用する(A)マレイミド化合物は、一般式 (I)

【化3】

及びシクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。ここで、アルキル基は分枝鎖を有してもよく、アリーールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、各々、主鎖又は分枝鎖にアリーール基又はシクロアルキル基を有しても良い。

【0017】このような基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基等の直鎖アルキレン基；プロピレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基等のアルキル分岐鎖を有するアルキレン基；

【0018】シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基等の主鎖あるい

は側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキレン基又はシクロアルキル-アルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニル-エチレン基、1-フェニル-テトラエチレン基、2-フェニル-テトラエチレン基等の主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリール基、アリールアルキレン基等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0019】G1及びG2は、各々独立して、エステル結合又はウレタン結合を表わす。

【0020】R2は、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、水酸基を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基、アリールアルキレン基及びイソシアヌル基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がエーテル結合、エステル結合及び、ウレタン結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖、(ポリ)エステル連結鎖または、(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。R2は、これらの連結鎖が繰り返しの単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0021】R2を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、(a)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖；

【0022】(b)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オール残基から構成される連結鎖；

【0023】(c)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、カルボン酸やヘキサカルボン酸等のポリカルボン酸とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖；

【0024】(d)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及びエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位

を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと、ポリカルボン酸とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エステル(ポリ)オール}エステルから構成される連結鎖；

【0025】(e)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、(ポリ)イソシアネートとをウレタン化して得られる、(ポリ)エーテル(ポリ)ウレタンから構成される連結鎖；

【0026】(f)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合及び/又はエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと、(ポリ)イソシアネートとをウレタン化して得られる、(ポリ)エステル(ポリ)ウレタンから構成される連結鎖；

【0027】(g)炭素原子数1～24の直鎖アルキレン基、炭素原子数1～24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する数平均分子量100～100,000の(ポリ)エポキシドを開環して得られる連結鎖；等の連結鎖が挙げられる。勿論、これらの例示に限定されるものではない。

【0028】上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物；

【0029】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコール等の炭化水素系ポリオール類、

ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）等の多価水酸基化合物等が挙げられる。これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物がより好ましい。

【0030】上記の連結鎖（b）を構成する（ポリ）エステル（ポリ）オールとしては、具体的には、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類や、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等のアルキレングリコール類のε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；

【0031】アジピン酸やダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールやメチルペンタンジオール等のポリオールとの反応物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコール等のポリオールとの反応物である芳香族ポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）等の多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリン等の多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリド等の多価水酸基含有化合物；等が挙げられる。

【0032】上記の連結鎖（c）を構成する（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エーテル（ポリ）オール）エステルとしては、具体的には、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸と、（a）に示した（ポリ）エーテル（ポリ）オールとのエステル化で得られる、（ポリ）エーテル（ポリ）カルボン酸等が挙げられる。

【0033】上記の連結鎖（d）を構成する（ポリ）カルボン酸（（ポリ）エステル（ポリ）オール）エステルとしては、具体的には、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸と、（b）に示した（ポリ）エステル（ポリ）オールとのエステル化で得られる、（ポリ）エステル（ポリ）カルボン酸等が挙げられる。

【0034】上記の連結鎖（e）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）ウレタンとしては、具体的には、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4'-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は2, 6）ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチレン）シクロヘキサン等の脂環式ジイソシアネート、トリス（イソシアネートメチレン）イソシアヌレート、トリス（イソシアネートヘキサメチレン）イソシアヌレート等のポリイソシアネートと、（a）に示したポリエーテルポリオールとのウレタン化により得られる（ポリ）エーテル（ポリ）ウレタン化合物等が挙げられる。

【0035】上記の連結鎖（f）を構成する（ポリ）エステル（ポリ）ウレタンとしては、前述の（e）に示した（ポリ）イソシアネートと、前述の（b）に示したポリエステルポリオールとのウレタン化により得られる（ポリ）エーテル（ポリ）ウレタン化合物等が挙げられる。

【0036】上記の連結鎖（g）を構成する（ポリ）エポキシドとしては、具体的には、例えば、（メチル）エピクロロヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノールF及びそのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物等から合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；エポキシノボラック樹脂、フェノール、ピフェノール等と（メチル）エピクロロヒドリンとの反応物；テレフタル酸やイソフタル酸、ピロメリット酸のグリシジルエステル等の芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類や、そのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジールエーテル；

【0037】トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジールエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸等のグリシジルエステル；多価アルコー

ルと多価カルボン酸とのポリエステルポリオール、グリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートの共重合体、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエン等の脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0038】次に、本発明において使用する(B)アリル基を有する重合性化合物及び/又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物について説明する。本発明で使用可能な(B)重合性化合物は、モノマーでも、プレポリマーでも、さらに分子量の大きいポリマーでもよい。

【0039】モノマーを使用する場合は組成物の粘度が低くなるのでスプレー塗料用や、低粘度のグラビアインキ用組成物等として使用することができ、(プレ)ポリマーを用いる場合は、組成物の粘度が高いのでオフセットインキ等の高粘度組成物として使用することができる。勿論、用途はこれに限定されるものではなく、各用途に用いることができる。

【0040】ポリマーの場合、数平均分子量が1,000~150,000、好ましくは2,000~100,000なる範囲のものが好ましく使用される。分子量が大きすぎると、組成中の不飽和結合基量を確保するために、重量組成比が高くなり、粘度や他の組成物との溶解性等の面で最終目的物性への調整が難しくなり、好ましくない。

【0041】アリル基を有する重合性化合物として具体的に例示すると、例えば、エチレングリコールアリルエーテル、グリセリンモノアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等のエーテル類；アリルアセテート、アリルアクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルトリメリテート等のエステル類；アリルアルコール等のアルコール類；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、ジアリルメラミン等が挙げられる。その他、ジアリルフタレート等のモノマーが重合した(プレ)ポリマーも用いることができる。

【0042】ビニルエーテル化合物として具体的に例示すると、例えば、アルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、アルキレン基と結合したビニルエーテル基が更にアルキル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル

及びポリビニルエーテル、等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのアルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基は他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良い。

【0043】アルキルビニルエーテルとしては、具体的には、例えば、メチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、4-アミノブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、

【0044】ヘキシルビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、ペンタデシルビニルエーテル、イソペンタデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、メチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、等が挙げられる。

【0045】シクロアルキルビニルエーテルとしては、例えば、シクロプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロプロピルビニルエーテル、2-クロロシクロプロピルビニルエーテル、シクロブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロブチルビニルエーテル、3-クロロシクロブチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロペンチルビニルエーテル、3-クロロシクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-アミノシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル等が挙げられる。



【0046】アルキレン基と結合したビニルエーテル基が、アルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテルのうち、

【0047】エーテル結合を有するビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、

【0048】トリアロピレングリコールモノビニルエーテル、トリアロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリアロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、

【0049】ポリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールメチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0050】ウレタン結合を有するビニルエーテル化合物としては、例えば、一分子中に少なくとも1個の水酸

基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテルと、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物とのウレタン化反応によって得ることができる。

【0051】これらのうち、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテルとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールモノビニルエーテル、等が挙げられる。

【0052】一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、m-イソプロピル- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、

【0053】3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフトレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類、また、プロピルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族、脂環族のイソシアネート、等が挙げられる。また、これらのイソシアネート化合物の一種以上を二量体、又は、三量体の如きポリイソシアネート原料も使用可能である。

【0054】エステル結合を有するビニルエーテル化合物は、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルと、一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物のエステル化反応によって得ることができる。

【0055】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルとしては、上記のウレタン結合を有する化合物の成分として上述したようなものが挙げられる。

【0056】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコ

ン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；

【0057】5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチルーないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物、等が挙げられる。

【0058】その他、ビニルエステル化合物としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルステアレート、ビニラウレート等が、N-ビニルアミド化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアルデヒド、N-ビニルカプロラクタムが、ビニルアルキレン尿素化合物としてはジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素等が、N-ビニルカルバゾール化合物としてはN-ビニルカルバゾール等が、ビニルケトン化合物としてはビニルイソプロピルケトン等が挙げられる。その他、モノブチルー4-ビニルブトキシカーボネート、モノフェニルー4-ビニルブトキシカーボネート等の化合物が挙げられる。また、これらの化合物は単独で用いても構わないし、2種類以上の組み合わせで用いてもよい。

【0059】次に、本発明において使用される(C)光重合開始剤は、フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系光重合開始剤を使用する。本発明においてはこれらの光重合開始剤を使用することが特徴的であり、且つ、これらを少量使用することにより良好な硬化が可能となる。

【0060】フォスフィンオキサイド系の光重合開始剤としては、具体的には、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルーベンチルフォスフィンオキサイド等が挙げられる。

【0061】また、チオキサントン系の光重合開始剤としては、具体的には、例えば、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオ

キサントン等が挙げられる。

【0062】これらに挙げた光重合開始剤は、1種類で用いてもよく、又複数を混合して用いてもよい。また、本発明の効果を損なわない程度に、公知慣用の他の光重合開始剤を併用しても構わない。

【0063】次に、本発明において使用される(D)顔料は、カーボンブラック、有機顔料、無機顔料等、汎用のものが用いられる。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等の公知のカーボンブラックが用いられる。例えば、Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA II、Raven 3500、Raven 2500 ULTRA、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1255、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1170、Raven 1080 ULTRA、Raven 1060 ULTRA、Raven 790 ULTRA、Raven 780 ULTRA、Raven 760 ULTRA (以上、コロンビアン・カーボン社製)、

【0064】Regal 1400R、Regal 1330R、Regal 1660R、Mogul L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW 200、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、

【0065】Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 5、Special Black 6 (以上、デグッサ社製)、No. 25、NO. 33、NO. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA7、MA8、MA100、MA600 (以上、三菱化学社製)、等が挙げられるが、この限りではない。

【0066】有機顔料としては、例えば、アゾ顔料；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料等の多環式顔料；ニトロ顔料、ニトロソ顔料、等が用いられる。例えば、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:1、C. I. Pigment Blue-15:3、C.

I. Pigment Blue-15:34, C. I. Pigment Blue-16, C. I. Pigment Blue-22, C. I. Pigment Blue-60、

【0067】C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-57:1、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、

【0068】C. I. Pigment Yellow-1、C. I. Pigment Yellow-2、C. I. Pigment Yellow-3、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-73、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-75、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154、等が挙げられるがこの限りではない。

【0069】また、無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、チタンブラック、群青、紺青、モリブデン赤、チタニウムイエロー等が挙げられるが、この限りではない。

【0070】これらの顔料は単独で用いても構わないし、2種類以上の組み合わせで用いてもよい。また、赤、緑、茶等の特定色顔料や、金、銀色等の金属光沢顔料、プラスチックピグメント等を使用してもよい。

【0071】次に、本発明における各成分の使用量を説明する。本発明においては、(A)マレイミド化合物と(B)アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる

群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物との不飽和結合のモル比が、30/70~99/1の範囲内で組み合わせることができ、好ましくは40/60~98/2の範囲がよい。この範囲を超えて(B)の重合性化合物が多くなると、硬化性が低下して好ましくない。また、少ない場合も、所望する硬化性が得られない。本発明において(B)の重合性化合物は必須の成分であり、かかる成分がない場合は、硬化性を発現しない。

【0072】本発明においては光重合開始剤の含有量は0.01重量%~2重量%の範囲で使用し、好ましくは0.05~1.8重量%の範囲がよい。本発明において光重合開始剤は必須の成分であり、かかる成分がない場合は、良好な硬化性を発現しない。また、前述の添加量の範囲で十分な硬化性が得られることから2重量%以上の添加は不必要であり、また、臭気、抽出物の点で好ましくない。

【0073】以上の各成分の使用量をまとめると、本発明の組成物は、(A)一般式(1)で示されるマレイミド化合物が40~99.5重量%、(B)アリル基を有する重合性化合物及び／又はビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、N-ビニルアミド化合物、ビニルアルキレン尿素化合物、N-ビニルカルバゾール化合物、及びビニルケトン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの重合性化合物が0.5~50重量%、(C)フォスフィンオキサイド系及び／又はチオキサントン系光重合開始剤が0.01~2重量%、(D)顔料が1~50重量%、の範囲で構成されるのが好ましい。

【0074】本発明の光硬化性着色組成物は、従来の紫外線又は電子線硬化型インキ、OPニスやクリヤー等に用いられる公知慣用の材料を適宜用い、併用することも可能である。

【0075】例えば、粘度調整剤、増量剤、インキの経時変化を防止するためのハイドロキノン等の重合禁止剤、硬化したインキ、OPニスやクリヤーの皮膜の強度、滑り性等を向上させるための各種ワックス、シリコーンオイル類等が挙げられる。また、公知慣用に用いられる、紫外線に対して非反応性の飽和ポリエステル等の樹脂も併用することができる。

【0076】本発明の光硬化性着色組成物は、波長300~500nmの紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることができる。波長300~500nmの紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、各種無電極ランプ、太陽光が挙げられる。また、本発明の光硬化性着色組成物は、空气中及び／又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。

【0077】本発明の光硬化性着色組成物を、印刷インキやその他塗料に応用すれば、紫外線等の光を照射することで瞬間的に硬化乾燥して、色焼けのない優れた硬化膜を得ることができる。

【0078】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。まず、実施例において使用したマレイミド化合物A～Dの合成例を示す。

【0079】(合成例A) マレイミド化合物Aの合成  
ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、数平均分子量400のポリプロピレングリコール(三洋化成工業株式会社製の「サンニックスPP-400」)8g、マレイミド酢酸6.8g、p-トルエンスルホン酸1.2g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びトルエン15mlを仕込み、240トル(torr)、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌を行い反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮してマレイミド化合物Aを得た。

【0080】(合成例B) マレイミド化合物Bの合成  
合成例Aにおいて、数平均分子量400のポリプロピレングリコール8gに代えて、数平均分子量650のポリテトラメチレングリコール(保土谷化学株式会社製の「PTG650SN」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量1,200、重量平均分子量1,600)13gを用いた以外は、合成例Aと同様にして、マレイミド化合物Bを得た。

【0081】(合成例C) マレイミド化合物Cの合成  
合成例Aにおいて、マレイミド酢酸6.8gに代えて、マレイミドカブロン酸9.8g、数平均分子量400のポリプロピレングリコール8gに代えて、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール(ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ(poly)THF250」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量440、重量平均分子量470)5gを用いた以外は、合成例Aと同様にして、マレイミド化合物Cを得た。

【0082】(合成例D) マレイミド化合物Dの合成  
合成例Aにおいて、数平均分子量400のポリプロピレングリコール8gに代えて、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール(ビー・エー・エス・エフ・ジャパン社製の「ポリ(poly)THF250」、GPCによるポリスチレン換算値：数平均分子量440、重量平均分子量470)5gを用いた以外は、合成例Aと同様にして、マレイミド化合物Dを得た。

【0083】<実施例1>合成例1で得たマレイミド化合物Aを55重量部、ダイソーダップS(ダイソー株式

会社製ジアリルフタレートプレポリマー)20重量部、イルガキュアー819(チバスペシャリティーケミカルズ製ラジカル系光重合開始剤：ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド)1重量部、カーボンラーベン106(三菱化学製カーボンブラック)25重量部を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た(マレイミド基/不飽和結合比=88/12)。得られた光硬化性着色組成物をスボイトに0.075mlとり、それをRIテスター(豊栄精工株式会社製)によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス株式会社製)を照射し、硬化させた(膜厚約1.5μm)。このとき、硬化膜が形成可能であったコンベアスピードは50m/minであった。

【0084】<実施例2>合成例2で得たマレイミド化合物Bを55重量部、ダイソーダップS(ダイソー株式会社製ジアリルフタレートプレポリマー)20重量部、カヤキュアーDET-X(日本化薬社製ラジカル系光重合開始剤 2,4-ジエチルチオキサントン)1重量部、Fastgen Blue TGR-L(大日本インキ化学工業株式会社製シアニン顔料)25重量部を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た(マレイミド基/不飽和結合比=84/16)。得られた光硬化性着色組成物をスボイトに0.075mlとり、それをRIテスター(豊栄精工株式会社製)によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス株式会社製)を照射し、硬化させた(膜厚約1.5μm)。このとき、硬化膜が形成可能であったコンベアスピードは45m/minであった。

【0085】<実施例3>合成例3で得たマレイミド化合物Cを72重量部、ジアリルフタレートを3重量部、イルガキュアー819(チバスペシャリティーケミカルズ製ラジカル系光重合開始剤：ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド)1重量部、Fastgen Blue TGR-L(大日本インキ化学工業株式会社製シアニン顔料)25重量部を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た(マレイミド基/不飽和結合比=90/10)。得られた光硬化性着色組成物をスボイトに0.075mlとり、それをRIテスター(豊栄精工株式会社製)によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ(アイ・グラフィックス株式会社製)を照射し、硬化させた(膜厚約1.5μm)。このとき、硬化膜が形成可能であったコンベアスピードは50m/minであった。

【0086】<実施例4>合成例4で得たマレイミド化合物Dを65重量部、エチレングリコールジビニルエーテルを10重量部、イルガキュアー819(チバスペシャリティーケミカルズ製ラジカル系光重合開始剤：ビス

( 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル )-フェニルフォスフィンオキシド) 0.5重量部、Fastgen Blue TGR-L (大日本インキ化学工業株式会社製 シアニン顔料) 2.5重量部を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た (マレイミド基/不飽和結合比=57/43)。得られた光硬化性着色組成物をスポイトに0.075mlとり、それをRIテスター (豊栄精工株式会社製) によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を照射し、硬化させた (膜厚約1.5μm)。このとき、硬化膜が形成可能であったコンベアスピードは40m/minであった。

【0087】<比較例1>合成例1で得たマレイミド化合物Aを5.5重量部、ダイソーダップモノマー (ダイソー株式会社製 ジアリルフタレートプレポリマー) を2.0重量部、カーボンラーベン106 (三菱化学製 カーボンブラック) を2.5重量部、を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た。得られた光硬化性着色組成物をスポイトに0.075mlとり、それをRIテスター (豊栄精工株式会社製) によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を照射し、硬化させた (膜厚約1.5μm)。このとき、コンベアスピードが5m/minでは硬化しなかった。

【0088】<比較例2>合成例2で得たマレイミド化合物Bを5.5重量部、ダイソーダップS (ダイソー株式会社製 ジアリルフタレートプレポリマー) を2.0重量部、イルガキュアー907 (チバスペシャリティケミカルズ社製 ラジカル系光重合開始剤 2-メチルー1-(4-メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン) を1重量部、Fastgen Blue TGR-L (大日本インキ化学工業株式会社製 シアニン顔料) を2.5重量部、を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た。得られた光硬化性着色組成物をスポイトに0.075mlとり、それをRIテスター (豊栄精工株式会社製) によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドラン

プ (アイ・グラフィックス株式会社製) を照射し、硬化させた (膜厚約1.5μm)。このとき、コンベアスピードが5m/minでは硬化しなかった。

【0089】<比較例3>合成例4で得たマレイミド化合物Dを6.5重量部、エチレングリコールジビニルエーテルを1.0重量部、Fastgen Blue TGR-L (大日本インキ化学工業株式会社製 シアニン顔料) を2.5重量部、を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た (マレイミド基/不飽和結合比=57/43)。得られた光硬化性着色組成物をスポイトに0.075mlとり、それをRIテスター (豊栄精工株式会社製) によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を照射し、硬化させた (膜厚約1.5μm)。このとき、コンベアスピードが5m/minでは硬化しなかった。

【0090】<比較例4>合成例4で得たマレイミド化合物Dを4.5重量部、エチレングリコールジビニルエーテルを3.0重量部、イルガキュアー819 (チバスペシャリティケミカルズ製ラジカル系光重合開始剤:ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド) 0.5重量部、Fastgen Blue TGR-L (大日本インキ化学工業株式会社製 シアニン顔料) 2.5重量部を混合、練肉し、光硬化性着色組成物を得た (マレイミド基/不飽和結合比=24/76)。得られた光硬化性着色組成物をスポイトに0.075mlとり、それをRIテスター (豊栄精工株式会社製) によりポリエステルタック紙に展色し、その展色物に、160W/cmメタルハライドランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を照射し、硬化させた (膜厚約1.5μm)。このとき、硬化膜が形成可能であったコンベアスピードは5m/minであった

【0091】

【発明の効果】本発明の光硬化性着色組成物は残存光重合開始剤による悪臭、色焼け、ブリード (抽出物量) 等の問題点を最小限に抑え、且つ実用的な光強度、光照射量で硬化する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 290/06

299/00

C09D 11/10

識別記号

FI

C08F 290/06

299/00

C09D 11/10

(参考)

Fターム(参考) 4C069 AD08 BB02 BB48 BB49 BC12  
4J011 AA05 PA03 PA07 PA27 PA38  
PA39 PB25 QA08 QA26 QA36  
QA38 QA39 QA45 QA46 QB01  
QB13 QB15 QB23 SA64 SA84  
UA01 UA02 UA06 VA01 WA05  
4J027 AA07 AB03 AB06 AB07 AB15  
AB16 AB18 AB19 AB23 AB24  
AB25 AB28 AC02 AC03 AC04  
AC06 AC07 AC09 AE02 AE03  
AE04 AE05 AG03 AG04 AG09  
AG10 AG23 AG24 AG27 AG28  
AG32 AJ08 BA01 BA04 BA13  
BA15 BA17 BA22 BA29 CA12  
CA14 CA25 CA34 CB10 CC04  
CC05 CC07 CD08  
4J039 AD21 AE04 AE06 AE07 AF03  
BA04 BC54 BC55 BC56 BC68  
BC74 BE01 BE27 EA05 EA06  
4J100 AD03Q AE02Q AE03Q AE04Q  
AE05Q AE09Q AE10Q AE18Q  
AE70Q AE76Q AE77Q AF10Q  
AG02Q AG04Q AG05Q AG12Q  
AG64Q AG70Q AH01Q AH02Q  
AL75Q AM00Q AM55P AN01Q  
AQ06Q AQ08Q AQ21Q AQ26Q  
BA02P BA02Q BA03Q BA08P  
BA08Q BA15P BA29Q BA38P  
BB01Q BC01P BC02Q BC03Q  
BC04Q BC41P BC43Q BC54Q  
BC75Q CA04 JA38